



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 872 543 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/28**, C11D 3/39,  
C11D 3/20

(21) Anmeldenummer: 98106424.9

(22) Anmeldetag: 08.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.04.1997 DE 19716094

(71) Anmelder:  
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:  
• Blum, Helmut  
40595 Düsseldorf (DE)  
• Nitsch, Christian, Dr.  
40591 Düsseldorf (DE)  
• Härer, Jürgen, Dr.  
40593 Düsseldorf (DE)  
• Möller, Hinrich, Dr.  
40789 Monheim (DE)

**(54) Spülmittel mit Korrosionsschutzwirkung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Spülmittel, mindestens enthaltend Gerüstsubstanz, Bleichmittel, Bleichaktivator und ein Korrosionsschutzmittel für Metalle, wobei als Korrosionsschutzmittel entweder ein Metall-Triazol-Komplex eingesetzt wird, der durch Umsetzung eines gegebenenfalls substituierten 1,2,3-Benzotriazols oder eines gegebenenfalls substituierten 1,2,4-Triazols mit einem Metallsalz oder einem Gemisch aus 2 oder mehr Metallsalzen ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu herstellbar ist. Alternativ dazu kann als Korrosionsschutzmittel ein verbrücktes Triazol eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Metall-Triazol-Komplexe bzw. der verbrückten Triazole in Spülmitteln sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Spülmittel als Geschirrspülmittel und zum Reinigen von Gegenständen.

**EP 0 872 543 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Spülmittel, insbesondere maschinelle Spülmittel, enthaltend ein Korrosionsschutzmittel für Metalle, insbesondere für Silber. Als Korrosionsschutzmittel werden spezielle Triazolderivate oder Komplexe von zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalzen mit Triazolen oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Komponenten eingesetzt.

Metallgegenstände, insbesondere solche aus Silber, zeigen in der Regel bei längerem Stehen an der Luft eine deutlich zunehmende Verfärbung, die im allgemeinen Sprachgebrauch üblicherweise als "Anlaufen" (Korrosion) bezeichnet wird. In der Regel führt dieses "Anlaufen" zur Ausbildung von dunkleren, bräunlichen, bläulichen oder gegebenenfalls auch blauschwarzen Flecken. Grund hierfür ist in der Regel die besondere Empfindlichkeit der Metalloberfläche gegenüber Sauerstoff sowie schwefelhaltigen, insbesondere sulfidischen Gasen, wie sie in der Umgebungsluft vorkommen.

Besonders auffällig tritt die Korrosion beim Reinigen von Metallgegenständen, insbesondere beim maschinellen Reinigen in Spülmaschinen auf. Als Metallgegenstände im Sinne der Erfindung kommen alle gewerblich oder privat genutzten Metallgegenstände in Frage, wie sie in Industrie, Forschung und Technik sowie im privaten Bereich zu finden sind. Die Metallgegenstände weisen in der Regel eine Verschmutzung auf, die durch den Reinigungsvorgang entfernt werden soll, beispielsweise Fettverschmutzung oder Verschmutzung durch Eiweiße oder Kohlehydrate. Besonders Eßgeschirr und Eßbestecke sowie bei der Essenzubereitung eingesetzte Küchengeräte (wobei die drei letztgenannten Gruppen von Gegenständen im folgenden der Einfachheit halber unter dem Sammelbegriff "Geschirr" benannt werden) sind solchen Anschmutzungen ausgesetzt.

Besonders bei sogenanntem Tafelsilber ergibt sich die Problematik, daß es zum einen mit in der Regel sulfidgruppenhaltigen Speiseresten verschmutzt ist, und zum anderen die Reinigung üblicherweise zusammen mit weiterem Geschirr, das in der Regel ebenfalls mit Speiseresten verschmutzt ist, vorgenommen wird. Derartige Anschmutzungen werden im Verlauf des Reinigungsvorgangs regelmäßig in der Reinigungsflüssigkeit (Spülflotte), in der Regel eine wäßrige Lösung und/oder Suspension des Spülmittels, verteilt und treten daher intensiv mit der Tafelsilberoberfläche in Kontakt. Insbesondere Speisereste wie Senf, Erbsen oder Ei bringen sulfidgruppenhaltige Verbindungen in die wäßrige Lösung bzw. Dispersion der Reinigungsflüssigkeit (Spülflotte) ein, wobei sowohl die Speisereste als auch sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäuren eine der Hauptursachen für das Anlaufen von Tafelsilber darstellen. Dieses Anlaufen ist vor allem auf die Bildung farbiger Silberkomplexverbindungen zurückzuführen.

Bei der maschinellen Reinigung von Silbergegenständen tragen vor allem die in der Regel im Vergleich zu Handreinigungsvorgängen viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten des Silbers mit der Spülflotte zum Anlaufen der Oberfläche bei. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Geschirrspülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber Korrosion.

Bei der Verwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen in chlorhaltigen Reinigern oxidativ zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden, die keinen Beitrag zur Korrosion der Silberoberfläche leisten.

Das Problem der Korrosion von Silber wurde jedoch wieder akut, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen sogenannte Aktivsauerstoffverbindungen, beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, eingesetzt wurden, die zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Unter "Aktivchlor" und "Aktivsauerstoff" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenigen Anteile an Chlor oder Sauerstoff aus den aktivchlor- und aktivsauerstoffhaltigen Verbindungen verstanden, die zur Bleiche oder zur Oxidation zur Verfügung stehen. Methoden zur Bestimmung des Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffgehalts sind dem Fachmann bekannt, sie kann beispielsweise in Anlehnung an die DIN 38409 erfolgen.

Solche Aktivsauerstoffverbindungen werden üblicherweise zusammen mit Bleichaktivatoren insbesondere in sogenannten niederalkalischen maschinellen Spülmitteln eingesetzt. Unter "niederalkalisch" werden im Rahmen dieses Textes Spülmittel mit pH-Werten von weniger als etwa 10,8, beispielsweise etwa 8 bis etwa 10,8, vorzugsweise mit einem pH-Wert von etwa 9 bis etwa 10,5 verstanden.

Spülmittel bestehen im allgemeinen aus den Funktionsbausteinen Gerüstsubstanz und Bleichsystem (Bleichmittel plus Bleichaktivator) und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, beispielsweise Enzymen, Netzmitteln (Tensiden) und/oder Duftstoffen.

Metalloberflächen, insbesondere Silberoberflächen, reagieren auf niederalkalische, aktivchlorfreie Spülmittel grundsätzlich empfindlicher als auf aktivchlorhaltige Reiniger. Während des Reinigungsvorgangs setzen die aktivsauerstoffhaltigen Spülmittel bei der Reinigung das eigentlich bleichende Agens (Aktivsauerstoff) frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren beschleunigt, so daß schon bei niedriger Temperatur eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktiv Zwischenverbindung in der Regel Peressigsäure. Unter diesen veränderten Reinigungsbedingungen entstehen auf Silberoberflächen nicht nur sulfidische, sondern auch durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide

bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

5 Aus diesem Grund hat das Problem der Korrosion von Silberoberflächen vor allem mit der Einführung aktivsaurestoffhaltiger anstelle von aktivchlorhaltigen Spülmitteln an Bedeutung zugenommen.

Die Vermeidung einer solchen Korrosion der Silberoberfläche durch sogenannte Silberschutzmittel ist aus zahlreichen Veröffentlichungen bekannt.

10 So sind aus "Soap & Chemical Spec.", 46, Heft 4 (1970), Seite 33, maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Pentanatriumtriphosphat, Natriummetasilicat, Alkalicarbonat und Alkaliperborat bekannt. Sie werden in der Regel mit pH-Werten von 10,0 bis 10,4 eingesetzt und sind aktivatorfrei.

In der DE-B 12 79 877 wird ein Verfahren zum mechanischen Geschirrspülen beschrieben, wobei das verwendete Spülmittel Perverbindungen und Aktivatoren für diese Perverbindungen - u.a. fettsaure Mangansalze - in Form von voneinander getrennten Granulaten enthält. Als Perverbindungen kommen weiterhin auch organische Persäuren oder deren Salze in Betracht. Ein Zusatz von Korrosionsschutzmitteln wird empfohlen, wobei diese Korrosionsschutzmittel 15 jedoch nicht näher bezeichnet werden.

In der DE-B 13 02 394 werden maschinell anwendbare Geschirrspülmittel beschrieben, die ebenfalls Alkaliperborate und einen Bleichmittelaktivator enthalten können. Sie enthalten darüberhinaus noch Enzyme und dürfen daher statt des üblicherweise stark alkalischen pH-Werts lediglich einen pH-Wert von 7-9 aufweisen.

20 Aus der GB-A 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten.

In der US-A 3,549,539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u.a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u.a. ebenfalls von Benzotriazol und auch Eisen(II)chlorid empfohlen.

25 Aus der DE-B 16 95 219 ist bekannt, daß man acylierte organische Substanzen als Aktivatoren für Perverbindungen überall da einsetzen kann, wo Peroxyverbindungen verwendet werden, u.a. bei der Passivierung von Aluminium- oder anderen Leichtmetalloberflächen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7 bis 11,5 genannt.

In den EP-B 0 135 226 und EP-B 0 135 227 werden schwach alkalische, maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u.a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können.

30 Die EP-B 0 145 090 schützt alkalisch aufgebaute, auch für maschinelles Geschirrspülen einsetzbare Spülmittel, die Peroxyverbindungen und als Aktivator für diese eine in wäßriger Lösung Mangan(II)-Ionen liefernde Verbindung sowie Natriummetasilicat enthalten und deren wäßrige Lösungen einen pH-Wert von 9,5 bis 13 aufweisen. Sie können weiterhin oberflächenaktive Verbindungen und zusätzliche bekannte organische Peroxidaktivatoren enthalten. Der Bleicheffekt der Peroxyverbindungen an Teerflecken wird dort durch den Zusatz von Mangan(II)salz-Aktivatoren verstärkt.

35 Schließlich ist aus der DE-A 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Spülmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern.

40 Aus der DE-A 43 15 397 ist die Verwendung von Redoxverbindungen, beispielsweise Mangansulfat, Brenzcatechin, Gallussäure oder Hydrochinon, als Korrosionsschutzmittel für Silberoberflächen bekannt. Die DE-A1 43 25 922 betrifft ebenfalls die Verhinderung von Korrosion auf Silberoberflächen. Hierzu werden den entsprechenden Spülmitteln Metallsalze und Metallkomplexe von Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce zugesetzt.

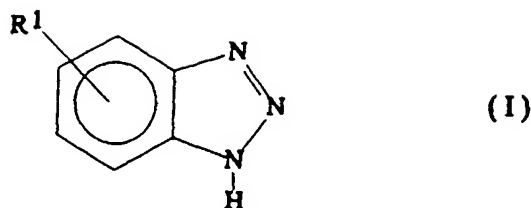
Nachteilig wirkt sich bei allen aus dem Stand der Technik bekannten, triazolhaltigen Spülmitteln aus, daß es in Verbindung mit Aktivsauerstoff zur Oxidation der Triazolverbindungen kommen kann. Die im Rahmen einer solchen Oxidation entstehenden Derivate weisen oft einen unangenehmen, z.T. störenden Geruch auf.

45 Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Spülmittel mit Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, das eine gute korrosionsinhibierende Wirkung ohne auftretende Geruchsbelästigung zeigt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Spülmittel, mindestens enthaltend Gerüstsubstanz, Bleichmittel, Bleichaktivator und ein Korrosionsschutzmittel für Metalle, wobei als Korrosionsschutzmittel entweder

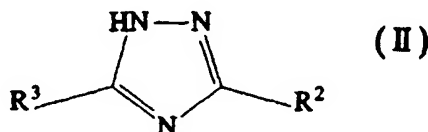
50 A) ein Metall-Triazol-Komplex herstellbar durch Umsetzung

a) eines Triazols der allgemeinen Formel I



10 worin  $R^1$  für ein, zwei, drei oder vier Substituenten, die unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein oder mehrere lineare und/oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen sein können, steht, oder

15 b) eines Triazols der allgemeinen Formel II



25 worin  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder einer der Reste  $R^2$  oder  $R^3$  für  $NHR^4$ , wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, stehen, oder jeweils zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei Triazolmolekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Triazolen der allgemeinen Formeln I und/oder II, mit

30 c) einem Metallsalz oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Metallsalzen, ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu

oder

35 B) ein Triazol der allgemeinen Formel II, worin jeweils zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei Triazolmolekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen und die verbleibenden Reste unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder für  $NHR^4$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der Komponenten A) und/oder B) enthalten ist.

Unter "Spülmitteln" werden im Sinne der vorliegenden Erfindung feste und flüssige Zusammensetzungen verstanden, die zur Entfernung unerwünschter Anschmutzungen von harten Oberflächen eingesetzt werden. Die Spülmittel werden in der Regel beim Spülvorgang im flüssigen Zustand eingesetzt, wobei feste Spülmittel vor Gebrauch in einem geeigneten Lösemittel, vorzugsweise in Wasser aufgelöst bzw. dispergiert werden. Es ist besonders bevorzugt, die Spülmittel als verdünnte wäßrige Lösung und/oder Dispersion einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Spülmittel enthält mindestens eine wasserlösliche Gerüstsubstanz. Als Gerüstsubstanz kommen prinzipiell alle üblicherweise in Spülmitteln eingesetzten Gerüstsubstanzen in Frage, z.B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat und die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Gerüstsubstanz wird in der Regel in einer Menge von bis zu etwa 60 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu etwa 35 Gew.-% bezogen auf das gesamte Spülmittel, eingesetzt, vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Spülmittel jedoch frei von Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Gerüstsubstanzen sind z.B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als sogenannte Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Alkali-, vorzugsweise die Natriumsalze, dieser Polycarboxylate. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan® CP5 und PA30 von der Fa. BASF Alcosperse® 175 oder 177 von der Fa. Alco, LMW® 45N und SPO2 N von der Fa. Norsohaas. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (wie in der deutschen Patentanmeldung DE-A 42 28 786 beschrieben) und Polyaminosäuren, wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, wie sie von den Firmen Cygnus bzw. SRCHEM erhältlich sind.

Weitere mögliche Gerüstsubstanzen sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren, wie Mono- und Dihydro-

xybernsteinsäure, á-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Gerüstsubstanzen sind die Salze, insbesondere die Alkalisalze, der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat.

Als Natriumcitrat kommt wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die dem Citrat zugrundeliegenden Säuren vorliegen.

Ebenfalls zu den Gerüstsubstanzen zählen die Alkalisilicate, die Alkalicarbonate und die Alkalihydrogencarbonate.

Als Alkalisilicate, die vor allem der Korrosionsinhibierung von Aluminium, Aufglasurdekors und Gläsern dienen, werden bevorzugt wasserfreie Natrium- oder Kaliumdisilicate verwendet, bei denen das Verhältnis von Alkalioxid zu Siliciumdioxid etwa 1:2 beträgt. Die Menge der Alkalisilicate im gesamten Spülmittel liegt zweckmäßig bei etwa 0-10, vorzugsweise bei etwa 0-4 Gew.-%.

Als Alkalicarbonate können vorzugsweise wasserfreie, aber auch kristallwasserhaltige Verbindungen und in der Natur vorkommende Formen, beispielsweise Trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{NaHCO}_3$ , Fa. Solvay) eingesetzt werden. Bevorzugt sind Natriumcarbonat und Trona, wobei die in der Regel eingesetzte Menge des ersteren bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 7-12 Gew.-% beträgt, die eingesetzte Menge des letzteren bis zu etwa 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 14-24 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Spülmittel.

Werden deutlich höhere Gehalte an Alkalicarbonat oder Disilikat, wie etwa 10 bzw. 5 Gew.-% eingesetzt, steigt der pH-Wert der 1%-igen Reinigerformulierung über den angestrebten schwach alkalischen Bereich von 8 bis 10,8, vorzugsweise etwa 9 bis 9,5, an. In diesem Fall kann eine Substitution von Natriumhydrogencarbonat gegen Citronensäure in Mengen von bis zu etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von bis zu etwa 8 Gew.-% erfolgen.

Weiterhin läßt sich Alkalihydrogencarbonat, das in der Regel in der Natriumform eingesetzt wird, als Gerüstsubstanz in den erfindungsgemäßen Spülmitteln verwenden. Das Alkalihydrogencarbonat, insbesondere Natriumhydrogencarbonat, soll vorzugsweise in grober, kompakter Form mit einer Korngröße in der Hauptfraktion zwischen etwa 0,4 und etwa 1,0 mm eingesetzt werden. Der Anteil des Alkalihydrogencarbonats am erfindungsgemäßen Spülmittel beträgt etwa 5 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 25 bis etwa 40 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Spülmittel weisen in etwa 1%-iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 7,5 bis etwa 12, bevorzugt etwa 8 bis etwa 10,8 und besonders bevorzugt etwa 9 bis etwa 10,5 auf. Als Bleichmittel kommen vorzugsweise Bleichmittel auf Sauerstoffbasis in Frage, wobei es sich hierbei in erster Linie um Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Percarbonat-Salze handelt. Der Einsatz von Percarbonat-Salzen ist vorteilhaft, da sich diese besonders günstig auf das Korrosionsverhalten des Spülmittels an Gläsern auswirken. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat.

Es ist besonders bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Spülmittel als Bleichmittel mindestens Natriumperborat oder Natriumpercarbonat oder ein Gemisch davon enthält.

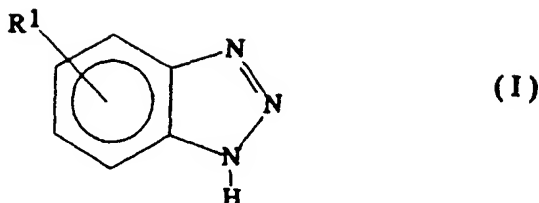
Da die aktivsauerstoffhaltigen Bleichmittel den Aktivsauerstoff in der Regel erst bei erhöhten Temperaturen freisetzen, und das Bleichmittel damit erst bei erhöhten Temperaturen seine volle Wirkung entfalten kann, werden dem erfindungsgemäßen Spülmittel sogenannte Bleichaktivatoren zugesetzt. Diese Bleichaktivatoren führen zu einer beschleunigten Freisetzung des Aktivsauerstoffs aus dem aktivsauerstoffhaltigen Salz schon bei niedrigeren Temperaturen, wie sie bei der maschinellen Reinigung von Geschirr, beispielsweise Tafelsilber, in üblichen Geschirrspülmaschinen herrschen. In der Regel sind dies Temperaturen von etwa 50°C und mehr, bevorzugt etwa 60°C. Als Bleichaktivatoren dienen z.B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatonsäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren, beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilicaten sowie von Magnesiumsalzen, beispielsweise Magnesiumsulfat, zweckdienlich sein. Der Anteil an Bleichmittel im gesamten Spülmittel beträgt insgesamt etwa 5-20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5-15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Natriumperborat wird insbesondere in Mengen bis zu etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% eingesetzt, Natriumpercarbonat in Mengen bis zu etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis etwa 12 Gew.-%. Der Anteil des Bleichaktivators am erfindungsgemäßen Spülmittel beträgt etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 6 Gew.-%, wobei alle Angaben in Gew.-% sich auf das gesamte Spülmittel beziehen.

Es ist besonders bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Spülmittel als Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) enthält.

Als Korrosionsschutzmittel für Metalle enthält das erfindungsgemäße Spülmittel

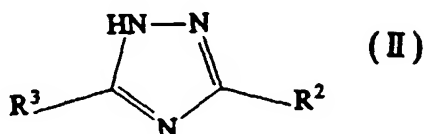
A) einen Metall-Triazol-Komplex erhältlich aus der Umsetzung von

a) einem Triazol der allgemeinen Formel I



10  
 worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder jeweils für einen oder mehrere, voneinander unabhängige, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder

15  
 b) einem Triazol der allgemeinen Formel II



25  
 worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl steht, oder einer der Reste R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> für NHR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, stehen, oder jeweils zwei der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen stehen, oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Triazolen der allgemeinen Formeln I und/oder II, und

30  
 c) einem Metallsalz oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Metallsalzen, ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Mn, Co, Zn, Fe oder Cu.

35  
 Als Komponente a) können 1,2,3-Benzotriazole eingesetzt werden, deren Benzolkern entweder unsubstituiert ist, d.h. R<sup>1</sup> in Formel I steht für vier Wasserstoffatome, oder die einen, zwei, drei oder vier Alkylsubstituenten am Benzolkern aufweisen. Bei den Substituenten am Benzolkern handelt es sich um lineare und/oder verzweigte Alkylgruppen. Die Alkylgruppen weisen 1 bis etwa 10 C-Atome auf. Erfindungsgemäß bevorzugt als Komponente a) ist das unsubstituierte Benzotriazol, d.h. eine Verbindung der Formel I, in der R<sup>1</sup> für vier Wasserstoffatome steht.

40  
 Als Komponente b) werden 1,2,4-Triazole der allgemeinen Formel II eingesetzt. Insbesondere steht dabei einer der Reste R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> für NHR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet, während der verbleibende Rest für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl steht. Besonders bevorzugt ist es, wenn R<sup>2</sup> für C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl, insbesondere für einen Heptyl- oder Nonylrest, und R<sup>3</sup> für NH<sub>2</sub> steht.

Besonders bevorzugt sind als Komponente a) das Benzotriazol und als Komponenten b) das 3-Amino-5-heptyl- und das 3-Amino-5-nonyl-1,2,4-triazol.

45  
 Weiterhin können jeweils zwei der Reste R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen stehen, wodurch ein "verbrücktes" 1,2,4-Triazol entsteht. Unter einem verbrückten 1,2,4-Triazol ist daher erfindungsgemäß ein Molekül zu verstehen, das zwei 1,2,4-Triazolringe aufweist, die über eine bis zu 10 CH<sub>2</sub>-Gruppen aufweisende Alkylkette verbunden sind. Vorzugsweise weist die Alkylkette im verbrückten Triazol eine, zwei, drei, vier oder fünf CH<sub>2</sub>-Gruppen auf. Bevorzugt ist es, wenn zwei der Reste R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> aus zwei Triazolmolekülen gemeinsam für C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen stehen.

50  
 Beispiele für die letztgenannten Verbindungen der Komponente b) sind 1,3-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-propan, 1,4-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-butan, 1,5-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-pentan, 1,6-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-hexan oder 1,7-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-heptan. Besonders bevorzugt ist hieraus das 1,4-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-butan.

55  
 Um zur als Komponente A) bezeichneten Verbindung zu gelangen, werden die unter a) und b) beschriebenen Triazole mit einem Metallsalz, wie es als Komponente c) beschrieben ist, zu einem Komplex umgesetzt.

Als Komponente c) wird wenigstens ein Salz eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu eingesetzt. Die Metalle können dabei in beliebigen Oxidationsstufen (außer Oxidationsstufe I) vorkom-

men, bevorzugt ist jedoch jeweils die Oxidationsstufe II, III oder IV, insofern das jeweilige Metall zur Bildung einer solchen Oxidationsstufe in der Lage ist. Fehlt die Fähigkeit zur Bildung höherer Oxidationsstufen, so ist die zweitwertige oder (wenn möglich) dreiwertige Oxidationsstufe im jeweiligen Metallsalz bevorzugt.

Als Gegenionen in den Metallsalzen sind alle Gegenionen denkbar, die bei geeigneter Reaktionsführung mit den Triazolen der Komponenten a) oder b) oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mindestens einen Komplex bilden. Die Metalle werden jedoch bevorzugt in Form ihrer Halogenide, Sulfate, Hydroxide, Acetate, Benzoate oder Citrate eingesetzt, wobei derzeit der Einsatz der Acetate bevorzugt ist.

Unter den Metallsalzen besonders bevorzugt sind die Mangansalze und Gemische aus zwei oder mehr Mangansalzen, insbesondere bevorzugt sind die Acetate des Mangans in den Oxidationsstufen II, III oder IV.

Verfahren zur Herstellung der jeweiligen Komplexe sind dem Fachmann bekannt. Besonders gut zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Spülmittel einsetzbaren Komplexe geeignet sind die Verfahren, wie sie in *Gmelin Handbook of Inorg. Chemistry, Mn, D4 (1985)* und von R. N. B. Sahai et al. in *Indian J. Chem., 14A, 05 (1976)* beschrieben sind.

Bevorzugt werden die unter A) eingesetzten Komplexe hergestellt, indem das in der Regel deprotonierte Triazol a) oder b) in heißer methanolischer Lösung mit dem Metallsalz bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 8 umgesetzt wird. Das molare Verhältnis von Ligand zu Metallsalz beträgt dabei in der Regel etwa zwischen 1:1,5 und 1:5, bevorzugt etwa 1:2 bis 1:4.

Ein Verhältnis von Ligand zu Metallsalz von etwa 1:4 bei der Herstellung der Komponente A) führt in der Regel zu einkernigen Komplexen, d.h. zu Komplexen, die lediglich ein Metallatom pro Molekül aufweisen.

In einer alternativen Darstellungsform für die Komponente A) werden Ligand und Metallsalz in heißer, ethanolischer Lösung in einem 1:2 Verhältnis umgesetzt. Hierbei entstehen mehrkernige Komplexe, die mehr als ein Metallatom pro Molekül aufweisen.

Beide beschriebenen Darstellungsformen führen zu Metall-Triazol-Komplexen, die in den erfindungsgemäßen Spülmitteln einsetzbar sind.

Alternativ oder zusätzlich zur Komponente A) kann als Korrosionsschutzmittel im erfindungsgemäßen Spülmittel

B) ein Triazol der allgemeinen Formel II, worin jeweils zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen und die verbleibenden Reste unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder für  $NHR^4$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, eingesetzt werden.

Ebenso können Gemische aus zwei oder mehr Triazolen der allgemeinen Formel II in den erfindungsgemäßen Spülmitteln eingesetzt werden.

Das als Komponente B) einsetzbare Triazol zeigt ebenfalls eine gute Korrosionsschutzwirkung für Metalloberflächen, insbesondere für Silber. Bevorzugt steht  $R^3$  für  $C_2$ - $C_6$ -Alkylen, wobei  $C_4$ -Alkylen bevorzugt ist.

Beispiele für Verbindungen der Komponente B) sind 1,3-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-propan, 1,4-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-butan, 1,5-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-pentan, 1,6-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-hexan oder 1,7-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-heptan. Besonders bevorzugt ist hieraus das 1,4-Bis[3-(5-amino-1,2,4-triazolyl)]-butan.

Das erfindungsgemäße Spülmittel enthält einen Metall-Triazol-Komplex A) oder ein Gemisch aus mehreren Metall-Triazol-Komplexen A) oder ein verbrücktes Triazol B) oder ein Gemisch aus mehreren verbrückten Triazolen B) oder ein Gemisch aus A) und B) in einer Menge von etwa 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von etwa 0,005 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von etwa 0,01 bis 2 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von etwa 0,03 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Spülmittel.

Das erfindungsgemäße Spülmittel enthält neben jeweils mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der bereits beschriebenen Gerüstsubstanzen, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und dem Korrosionsschutzmittel für Metalle gegebenenfalls noch mindestens eine der nachfolgenden Substanzen:

- nichtionische Tenside
- Enzyme
- Entschäumer
- Duftstoffe.

Die nichtionischen Tenside können im Spülmittel beispielsweise als Netzmittel, Granulierhilfsmittel oder zur besseren Ablösung fetthaltiger Substanzen, wie Speiseresten, dienen. Sie werden in der Regel in einer Menge von bis zu etwa 4 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Spülmittel, eingesetzt. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise die  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolythylenglycol-Polypropylenglycolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Es



können jedoch auch andere als schaumarm bekannt nichtionische Tenside verwendet werden, wie z.B. C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyethylenglycol-polybutylenglycolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyethylenglycolmischether sowie die zwar schäumenden, aber aus ökologischen Gründen äußerst vorteilhaften C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyglycoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1-4 (APG®225 und APG®600 von der Fa. Henkel) und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyethylenglycole mit 3-8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Die nichtionischen Tenside können einzeln, oder als Gemisch aus zwei oder mehr der aufgezählten nichtionischen Tenside im erfindungsgemäßen Spülmittel eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, die nichtionischen Tenside in gebleichter Qualität einzusetzen, da ansonsten das Spülmittel eine dunkle Färbung aufweisen kann.

Ebenfalls zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Spülmitteln geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide, beispielsweise Alkyl-N-methyl-glucamide, wobei der Begriff Alkyl sich auf Fettalkoholreste mit einer Kettenlänge des Alkylrests von 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bezieht. Es kann vorteilhaft sein, wenn die beschriebenen Tenside nicht in reiner Form, sondern als Gemisch eingesetzt werden, z.B. die Kombination Alkylpolyglycosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglycosiden sowie weitere binäre oder gegebenenfalls ternäre oder quaternäre oder höhere Kombinationen der hier offenbarten nichtionischen Tenside. Besonders schaumarme Tensidkombinationen ergeben sich aus Mischungen von C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyglycosiden mit C<sub>8</sub>-Alkyl-N-methyl-glucamiden.

Sofern die Spülmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu etwa 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Spülmittel, eines Entschäumers, vorzugsweise aus der Gruppe der Siliconöle, Gemische aus Siliconöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierte Kieselsäure, Bissteearinsäureamide und sonstige dem Fachmann bekannte Entschäumer zugesetzt werden. Ebenfalls geeignet sind Gemische aus zwei oder mehr der genannten Entschäumer.

Zur besseren Ablösung von eiweiß- bzw. stärkehaltigen Anschmutzungen, wie Speiseresten, werden in der Regel Enzyme, wie beispielsweise Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt, beispielsweise Proteasen, wie BLAP®150 der Fa. Henkel, Optimase®-M-440, Optimase®-M-330, Opticlean®-M-375, Opticlean®-M-250 der Fa. Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Fa. Ibis, Savinase® 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Fa. Novo; oder Esperase® T der Fa. Ibis; und Amylasen, wie Termamyl® 60 T, 90 T der Fa. Novo; Amylase-LT® der Fa. Solvay Enzymes; oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Fa. Ibis; Lipasen, wie Lipolase® 30 T der Fa. Novo oder Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Fa. Novo Nordisk. Die Enzyme werden entweder einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Enzyme eingesetzt. In der Regel liegt ihr jeweiliger Anteil am gesamten Spülmittel bei etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,5 bis etwa 1,5 Gew.-%.

Gegebenenfalls kann das erfindungsgemäße Spülmittel zur Geruchsverbesserung noch Duftstoffe enthalten.

Die erfindungsgemäßen Spülmittel können als feste oder flüssige Spülmittel vorliegen, vorzugsweise werden jedoch pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate eingesetzt, die sich in üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzen kompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung herstellen lassen,

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Spülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 900 g/l wird in einer ersten Verfahrensteilstufe die Gerüstsubstanz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Gerüstsubstanzen mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten, wie Wasser oder nichtionischen Tensiden, unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt, und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - werden die weiteren Bestandteile des Spülmittels, darunter beispielsweise das Korrosionsschutzmittel für Metalle, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt. Auch hier wird durch einen eventuellen Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produkts in Richtung höherer pH-Werte stark beeinflusst, daher muß die Zwischentrocknung so durchgeführt werden, daß ein Zerfall des Alkalibicarbonats zu Alkalicarbonat möglichst gering ist. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonatzfall entgegen, sondern erhöhen die Löslichkeit des granulierten Spülmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lager Eigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden.

In der ersten Teilstufe des Mischverfahrens wird die Gerüstsubstanz oder das Gemisch aus zwei oder mehr Gerüstsubstanzen in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Gerüstsubstanz in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen nichtionischen Tensiden und/oder einer Lösung der Duftstoffe, insofern solche gewünscht sind, beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in einer Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges, nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichte vor.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des erfindungsgemäßen Spülmittels, darun-



ter beispielsweise das Korrosionsschutzmittel für Metalle, zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen, sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten als auch in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten, im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein, durch Abpulvern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung des Granulats und Egalisierung der Oberfläche zu erreichen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile von Wasserglaspulver bzw. pulverförmigem Alkalicarbonat.

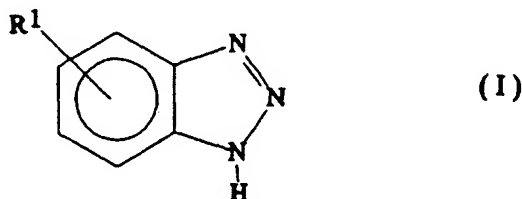
Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Spülmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrücken im Bereich von  $200 \times 10^5$  Pa bis  $1500 \times 10^5$  Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit einer Biegefestigkeit von in der Regel mehr als 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von etwa 15 g bis etwa 50 g, insbesondere von etwa 20 g bis etwa 30 g auf, wobei der Durchmesser der Tablette etwa 35 mm bis etwa 40 mm beträgt.

Die erfindungsgemäßen Spülmittel können als Geschirrspülmittel, vorzugsweise als maschinelle Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen verwendet werden. Bei den Geschirrspülmaschinen kann es sich sowohl um Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie auch um gewerbliche, in der Regel größer dimensionierte Spülmaschinen handeln. Die Zugabe des erfindungsgemäßen Spülmittels erfolgt in der Regel von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der in der Regel wäßrigen Spüllösung bzw. Spüldispersion (Spüllösung) beträgt etwa 2 bis etwa 8 g Spülmittel pro Liter Reinigungsflotte, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 5 g/l.

Die Reinigung der zu reinigenden Teile wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. D.h., auf einen Reinigungsgang folgt jeweils ein Zwischenspülgang mit klarem Wasser, wobei die Sequenz Reinigen-Spülen mehrfach hintereinander wiederholt werden kann. Gegebenenfalls, und beim Einsatz des erfindungsgemäßen Spülmittels als Geschirrspülmittel bevorzugt, folgt der letzten Reinigungs-Spülsequenz ein Klarspülgang mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel. Nach dem Trocknen der gereinigten Teile sind diese in der Regel nicht nur sauber und in hygienischer Hinsicht einwandfrei, sondern insbesondere Teile mit einer Silberoberfläche bleiben hell glänzend.

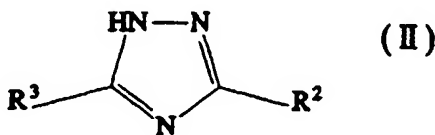
Gegenstand der Erfindung ist damit die Verwendung eines Metall-Triazol-Komplexes, herstellbar indem

a) ein Triazol der allgemeinen Formel I



worin  $R^1$  für Wasserstoff oder jeweils für einen oder mehrere, voneinander unabhängige, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder

b) ein Triazol der allgemeinen Formel II



worin  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl steht, oder einer der Reste  $R^2$  oder  $R^3$  für  $NHR^4$ , wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, stehen, oder zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen und die verbleibenden Reste die oben angegebene Bedeutung haben,

oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Triazolen der allgemeinen Formeln I und/oder II,  
und

c) ein Metallsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Metallsalzen, ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu,  
5 miteinander umgesetzt werden,  
als Korrosionsschutzmittel in Spülmitteln, insbesondere in maschinellen Spülmitteln und besonders bevorzugt in maschinellen Geschirrspülmitteln.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines Triazols der allgemeinen Formel II, worin jeweils  
10 zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen und die verbleibenden Reste unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder für  $NHR^4$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, als Korrosionsschutzmittel in Spülmitteln, insbesondere in maschinellen Spülmitteln und besonders bevorzugt in maschinellen Geschirrspülmitteln.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Spülmittels als maschinelles  
15 Geschirrspülmittel sowie die Verwendung eines erfindungsgemäßen Spülmittels zum Reinigen von Gegenständen.  
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Spülmittel, das etwa

- 20 - 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Gerüstsubstanzen, hierunter insbesondere etwa

20 - 20 bis 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat oder  
- 20 - 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren oder  
- 20 - 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren und Pentanatriumtriphosphat mit einem beliebigen Mischungsverhältnis zwischen Citrat, gegebenenfalls weiteren Hydroxycarbonsäuren und Pentanatriumtriphosphat, und zusätzlich

25 - 0 - 15, vorzugsweise etwa 0 bis 8 Gew.-% Citronensäure,  
- 0 - 12, vorzugsweise etwa 3 bis 8 Gew.-% Polymer (native oder synthetische Basis)  
- 0 - 20, vorzugsweise etwa 7 bis 12 Gew.-% Natriumcarbonat, bzw. 0-40, vorzugsweise 14 bis 24 Gew.-% Trona,  
- 0 - 10, vorzugsweise etwa 0 bis 4 Gew.-% Natriumsilikat,  
30 - 5 - 50, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat,  
- 5 - 20, vorzugsweise etwa 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere

- 0 - 15, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat und  
- 0 - 20, vorzugsweise etwa 5 bis 12 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Perborat oder Percarbonat  
35 anwesend sein muß,

- 1 - 10, vorzugsweise etwa 2 bis 6 Gew.-% Bleichaktivator,  
- 0 - 4, vorzugsweise etwa 1 bis 2 Gew.-% eines nichtionischen Tensids  
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Amylase,  
40 - < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Protease,  
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Lipase,  
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Cellulase,  
- 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,005 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines Metall-Triazol-Komplexes wie unter A) definiert  
oder eines Triazols wie unter B) definiert, oder eines Gemischs aus A) und/oder B).  
45

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele:

#### Rezeptur:

50 Zu einem Spülmittel, enthaltend 10 Gew.-% Natriumpercarbonat, 4 Gew.-% TAED, 56 Gew.-% Trinatriumcitrat-dihydrat, 36,1 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat, 6,1 Gew.-% Natriumcarbonat, wasserfrei, sowie 1,8 Gew.-% eines Gemischs nichtionischer Tenside aus APG 225 und Dehydol®LS2 (1:1, Fa. Henkel), werden jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Metall-Triazol-Komplexen gegeben.

Die Metall-Triazol-Komplexe wurden nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Bei Verfahren 1) wurden Triazol und Metallsalz in einem molaren Verhältnis von 1:4 eingesetzt, was zu vorzugsweise inkernigen Komplexen führt, bei Verfahren 2) wurden Triazol und Metallsalz im Verhältnis von 1:2 eingesetzt, was zu vorzugsweise mehrkernigen

Komplexen führt

**Beispiel für Verfahren 1):**

5 0,08 Mol Manganacetat-tetrahydrat wurden in 500 ml heißem Methanol unter Rühren gelöst. Der dabei entstehende, weiße Niederschlag wurde abfiltriert. In das klare Filtrat wurden portionsweise 0,32 Mol Benzotriazol eingetragen. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 7,5 eingestellt und die Lösung anschließend unter Rühren für 1 h auf 50-60°C erwärmt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 21 g hellbraunes Produkt.

10 Die Silberschutzwirkung wurde überprüft, indem 500 ml Leitungswasser (16°d) im Becherglas vorgelegt und unter Rühren im Thermostaten auf 35°C erwärmt wurden. Nach Zugabe von 2,5 g des o.g. Geschirrspülmittels wurde ein Silberlöffel in das Becherglas eingetaucht, der Becherglasinhalt auf 65°C erwärmt (Dauer des Erwärmungsvorgangs: 20 ± 1 min) und bis zu einer Gesamttestdauer von 30 min bei dieser Temperatur belassen. Der Testlöffel wurde nach der Behandlung mit VE-Wasser gespült und visuell begutachtet.

15 Anschließend wurde der Testlöffel nach folgendem Schema bewertet:

- 0 = keine Veränderung (Löffel einwandfrei)  
 1 = völlig mattierte (kaum verfärbte) Oberfläche  
 2 = teilweise fleckenartige (Schwarz-)färbung  
 3 = mäßige flächendeckende Färbung  
 4 = ganzflächige Dunkel-/Violett-färbung

Tabelle I

Metall-Triazol-Komplex	Dosierung in % <sup>1)</sup>						
	0,001	0,01	0,05	0,1	0,25	0,5	1
[Mn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub> COO)] <sub>n</sub> Verfahren 2)	4	0-1	0	0	0	0	0
Mn(III)-benzotriazol-acetat Verfahren 2)				3			
Mangan(II)-benzotriazol-acetat Verfahren 1)				0-1			
Mangan(III)-benzotriazol-acetat Verfahren 1)				0		0	
Vergleichsbeispiel:							
Mangansulfat		4	4	3			

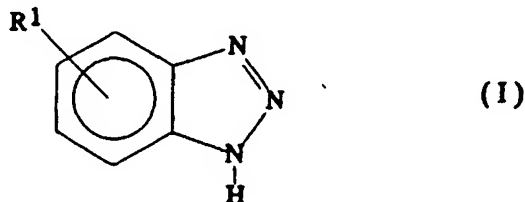
<sup>1)</sup> Die Zugabe ist bezogen auf die oben angegebene Rezeptur

**Patentansprüche**

1. Spülmittel, mindestens enthaltend Gerüstsubstanz, Bleichmittel, Bleichaktivator und ein Korrosionsschutzmittel für Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß als Korrosionsschutzmittel entweder

A) ein Metall-Triazol-Komplex herstellbar durch Umsetzung

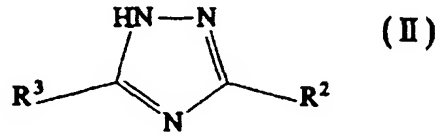
a) eines Triazols der allgemeinen Formel I



worin R<sup>1</sup> für ein, zwei, drei oder vier Substituenten, die unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein oder

mehrere lineare und/oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen sein können, steht, oder

b) eines Triazols der allgemeinen Formel II



worin  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder einer der Reste  $R^2$  oder  $R^3$  für  $NHR^4$ , wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, stehen, oder jeweils zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr Triazolen der allgemeinen Formeln I und/oder II, mit

c) einem Metallsalz oder einem Gemisch aus zwei oder mehr Metallsalzen ausgewählt aus der Gruppe der Salze von Mn, Co, Zn, Fe, Mo, W oder Cu oder

B) ein Triazol der allgemeinen Formel II, worin jeweils zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei Triazolmolekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen und die verbleibenden Reste unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder für  $NHR^4$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der Komponenten A) und/oder B) enthalten ist.

2. Spülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  für vier Wasserstoffatome steht.
3. Spülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$   $C_5$ - $C_9$ -Alkyl und  $R^3$   $NH_2$  bedeutet.
4. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwei der Reste  $R^2$  oder  $R^3$  aus zwei Triazolmolekülen gemeinsam für  $C_3$ - $C_5$ -Alkylen stehen.
5. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalz ein Mangansalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Mangansalzen eingesetzt wird.
6. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bleichmittel mindestens Natriumperborat oder Natriumpercarbonat oder deren Gemisch enthält.
7. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bleichaktivator N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) enthält.
8. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in etwa 1%-iger wäßriger Lösung einen pH-Wert von etwa 7,5 bis etwa 12, vorzugsweise etwa 8 bis etwa 10,8 aufweist.
9. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es noch mindestens eine der nachfolgenden Substanzen enthält:
  - nichtionische Tenside
  - Enzyme
  - Entschäumer
  - Duftstoffe.
10. Spülmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es etwa
  - 20 - 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Gerüstsubstanzen, insbesondere etwa
  - 20 bis 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Pentanatriumtriphosphat oder

- 20 - 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren oder
- 20 - 60, vorzugsweise etwa 30 bis 50 Gew.-% Citrat bzw. Salze der Hydroxycarbonsäuren und Pentanatriumtriphosphat mit einem beliebigen Mischungsverhältnis zwischen Citrat, gegebenenfalls weiteren Hydroxycarbonsäuren und Pentanatriumtriphosphat,

5

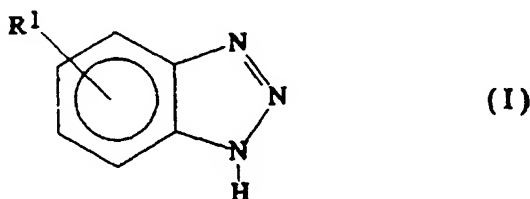
- 0 - 15, vorzugsweise etwa 0 bis 8 Gew.-% Citronensäure,
- 0 - 12, vorzugsweise etwa 3 bis 8 Gew.-% Polymer (native oder synthetische Basis)
- 0 - 20, vorzugsweise etwa 7 bis 12 Gew.-% Soda, bzw. 0-40, vorzugsweise 14 bis 24 Gew.-% Trona,
- 0 - 10, vorzugsweise etwa 0 bis 4 Gew.-% Natriumsilikat,
- 5 - 50, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat,
- 5 - 20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere
- 0 - 15, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat und
- 0 - 20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumpercarbonat, wobei entweder Perborat oder Percarbonat anwesend sein muß,
- 1 - 10, vorzugsweise etwa 2 bis 6 Gew.-% Bleichaktivator,
- 0 - 4, vorzugsweise etwa 1 bis 2 Gew.-% eines nichtionischen Tensids
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Amylase,
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Protease,
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Lipase,
- < 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% Cellulase,
- 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,005 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines Metall-Triazol-Komplexes wie in Anspruch 1 unter A) definiert oder eines Triazols wie in Anspruch 1 unter B) definiert, oder eines Gemischs aus A) und/oder B) enthält.

25

11. Verwendung eines Metall-Triazol-Komplexes, herstellbar indem

a) ein Triazol der allgemeinen Formel I

30



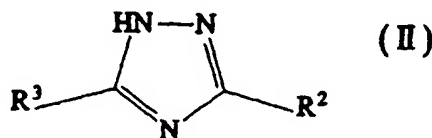
35

worin R¹ für Wasserstoff oder jeweils für einen oder mehrere, voneinander unabhängige, lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen steht, oder

40

b) ein Triazol der allgemeinen Formel II

45



50

worin R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl steht, oder einer der Reste R² oder R³ für NHR⁴, wobei R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl bedeutet, stehen, oder jeweils zwei der Reste R² und R³ von zwei verschiedenen Molekülen gemeinsam für C₁-C₁₀-Alkylen stehen und die verbleibenden Reste unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl oder für NHR⁴ stehen, wobei R⁴ Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl bedeutet, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Triazolen der allgemeinen Formeln I und/oder II,

55

und

c) ein Metallsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Metallsalzen, ausgewählt aus der Gruppe der Salze

von Mn, Co, Zn, F, M, W oder Cu,  
miteinander umgesetzt werden,  
als Korrosionsschutzmittel in Spülmitteln, insbesondere in maschinellen Spülmitteln und besonders bevorzugt  
in maschinellen Geschirrspülmitteln.

5

12. Verwendung eines Triazols der allgemeinen Formel II, worin jeweils zwei der Reste  $R^2$  und  $R^3$  von zwei Triazolmolekülen gemeinsam für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen stehen und die verbleibenden Reste unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl oder für  $NHR^4$  stehen, wobei  $R^4$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet, als Korrosionsschutzmittel in Spülmitteln, insbesondere in maschinellen Spülmitteln und besonders bevorzugt in maschinellen Geschirrspülmitteln.

10

13. Verwendung eines Spülmittels gemäß Anspruch 1 bis 9 als maschinelles Geschirrspülmittel.

14. Verwendung eines Spülmittels gemäß Anspruch 1 bis 9 zum Reinigen von Gegenständen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55